#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62007748 A

(43) Date of publication of application: 14 . 01 . 87

(51) Int. C1 C08K 3/22
A01N 25/08
A01N 59/16
C01B 33/28
C08K 3/34

C08K 9/06 C09C 1/28

(21) Application number: 60145775

(22) Date of filing: 04 , 07 , 85

(71) Applicant:

KANEBO LTD HAGIWARA

GEKEN:KK

(72) Inventor:

HAGIWARA ZENJI KURIHARA YASUO ANDO SATOSHI NOHARA SABURO

# (54) MOISTUREPROOF ANTIFUNGAL ZEOLITE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

#### (57) Abstract:

e 1.

PURPOSE: To obtain the titled composition with hygroscopicity inherent in zeolite suppressed, suitable as additives to polymeric materials, by coating a fluororesin on the surface of activated zeolite having antifungal metal.

CONSTITUTION: Either natural or synthetic zeolite with a molar ratio:  $8iO_2/Al_2$   $O_3^{*1}.5$  (e.g., enalycime, A-type

zeolibe) is immersed in an equeous solution of antifungal metal (e.g., Ag, Cu, Zn) ion to perform ion exchange to prepare activated zeolibe containing the antifungal metal. The resulting zeolibe is impregnated at \*80°C with either fluororesin coating agent or its solution followed by separation of the solid phase from the liquid phase, the resultant zeolibe phase being heated to \*50°C to expel the residual solvent, thus obtaining the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japlo

### ⑩ 日本 国特 許 庁 (JP)

10 特許出願公開

# ②公開特許公報(A) 昭62-7748

<pre>⑤Int Cl.*</pre>	識別記号	庁內整理番号	43	公開	四和62年(19	37) 1月14日
C 08 K 3/22 A 01 N 25/08 59/16	CAG	6845-4 J 7215-4 H 7144-4 H				
C 01 B 33/28 C 08 K 3/34 9/06 C 09 C 1/28	CAG CAG	Z-6750-4G 6845-4J 6845-4J 7102-4J	審査請求未	請求	発明の数 2	(全7頁)

**劉発明の名称** 防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法

②特 願 昭60-145775

②出 顏 昭60(1985)7月4日

母発 明 者 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2

砂発 明 者 栗 原 靖 夫 名古屋市瑞穂区豊岡通3丁目35番地 砂発 明 者 安 藤 聡 大阪市城東区鴫野西5の1の2の604

@発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号

⑪出 願 人 雜 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

⑪出 顋 人 株式会社萩原技研 草津市橋岡町3番地の2

⑫代 理 人 弁理士 松井 光夫

明 絽 書

#### 1発明の名称

防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物及び その製造方法

#### 2 特許請求の範囲

- I. 抗菌性金属を有する活性化された天然また は、サイライト及びその表面上にコーティング されたフッ素系樹脂より成る防湿能を有する 抗菌性セオライト組成物。
- ゼオライトが少くとも 1.5 の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を持つ特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。
- 3. 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、 ビスマス、カドミウム、クロム、コパルト、 ニッケルの群より選ばれた1種または2種以 上の金属である特許請求の範囲第1項又は第 2項に記載の組成物。
- 4. 抗菌性金属がゼオライトのイオン交換可能 な部分に保持されている特許請求の範囲第1 ~ 3 項のいずれか一つに記載の組成物。

- 5. 抗菌性金属を有する活性化された天然また は合成ゼオライトをフッ素系樹脂コーテスを グ剤又はその溶液で含浸処理した後、固相を分離し、次いで処理済みゼオライト相 から幾存する溶媒を除去することにより防湿 能を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方 法。
- 7. ゼオライトが粉末、粒状体又は予め成形された成形体である特許請求の範囲第5項又は 第6項記載の方法。
- 8. 抗菌性金属を有する活性化された天然また は合成ゼオライトが、抗菌性金属イオンの溶 液によりゼオライトを含憂してイオン交換に より抗菌性金属を与えられたものである特許 請求の範囲第5~7項のいずれか一つに記載 の方法。
- 9. フッ素系樹脂と難聴性溶媒からなる溶液を

用いて含長処理を用う特許請求の範囲第5~ 8項のいずれか一つに記載の方法。

- 10. ゼオライトが少くとも 1.5 の SiO2/Al2O3 モル比を持つ特許請求の範囲第 5 項~第 9 項のいずれか一つに記載の方法。
- 11. 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、 ピスマス、カドミウム、クロム、コパルト、 ニッケルの群より選ばれた1種または2種以 上の金属である特許請求の範囲第5~10項 のいずれか一つに記載の方法。

#### 3発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

 簡性ゼォライト組成物及びそれの製造方法を提供するものである。

種々のゼオライトを熱的に活性化してその中 の結晶水を除去することにより、ゼオライト母 体に空間が形成され、ことで水分投資や他のガ スの選択的吸着が行なわれることは公知の事実 である。からるゼオライトの吸着特性を利用し て、乾燥(除湿)、ガス精製、濃脂の分野でゼ オライトは広く利用されている。上述のゼオラ イトに抗菌性金属イオンを担持させた抗菌性ゼ オライト微粉末または微粒子はフィラーとして 各種の高分子体に添加された場合、高分子体に 抗菌能を付与し、また高分子体の性質や機能の 改善に著しい効果をもたらすことが判明してい る。 ( 特顧昭 58-7361 など )。 例えば抗菌性ゼ オライト微粉末は紙組成物、天然または合成の ゴム組成物、プラスチック組成物、ならびに額 料組成物(非此降性および艶消しピグメント) などに添加し均一に分散させた場合にカビに対 する抵抗性が大になり、また各種の細菌に対す

る殺菌や抗菌能を高める効果があることが確認 されている。前記の高分子対として、ポリエチ レン、ポリプロピレン、ポリスチレンポリほ化 ピニル、ポリ塩化ピニリデン、ポリアミド、ポ リエステル、ポリピニルアルコール、ポリカー ポネート、ポリアセタール、 ABS 樹脂、アクリ ル樹脂、フッツ樹脂、ポリウレメンなどの熱可 塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリヤ樹脂、 メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポ キシ樹脂、ウレタン樹脂などの無硬化性合成高 分子、レーヨン、キュプラ、アセテート、トリ アセテートなどの再生または半合成高分子など が例示される。ところが上記の高分子体や機能 形成を目的とする有機高分子体(例えばナイロ ン 6、ナイロン 6 6、ポリ塩化ビニル、ポリエ チレンテレフタレート、ポリエチレンなど)及 びゴム組成物、顔料組成物に抗菌性ゼオライト の微粒子を添加し、これを均一に分散させる場 合に、抗菌性ゼポライト中に含有される水分が **均一分散を妨告したり、また前面の原因となっ** 

本発明の目的は前述の高分子体のほ加に使用される活性化された各種の抗菌性ゼオライトは粉末又は成形体の吸湿能を抑制するための経済的な防湿化又は疎水化ないし撥水化のための技術を確立することにある。本発明者は上記を目的として抗菌性ゼオライトの防湿化に関する一連の試験を実施し得られた結果を鋭意検討した

ところフンは名間脂コーテイング削又はその形成でコーティング処理して得た抗菌性ゼオライトが、上記問題点を解決された抗菌性ゼオライト組成物であることを見出し、本発明に到達した。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、抗菌性金属を有する活性 化された天然または合成ゼオライト及びその表面上にコーテイングされたフッ素系樹脂より成 る防湿能を有する抗溶性ゼオライト組成物を提供する。

また本発明は、上記の防湿能を有する抗菌性とよう。
となるため、大はないないでは、大きないないでは、大きないないでは、大きないでは、大きないでは、大きないで、大きないで、大きないないで、大きないないで、大きないないで、大きないないで、大きないないで、大きないないで、大きないる。

以下に本発明を詳細に説明する。本発明は抗

本発明に於ては抗菌性の金属を含む天然ならびに合成ビオライトの活性化品が使用されるが、これらの抗菌性ゼオライトの活性化は通常の加熱処理を常圧または減圧下に実施して抗菌性ゼオライトの種類や構造により異なるが、通性ゼオライトの種類や構造により異なるが、通度の場合、これの活性化は200~600 での温度領域で行なわれる。本発明で使用される抗菌性金

上述のように本発明の防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物を加温下の処理で得ることが好ましい。即ち抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを疎水性のフッ紫系樹脂又はその溶液中で 60 で以上の加温下で処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理

属を有する天然または合成セオライトの大部分は 220 ~ 500 での温度領域での活性化により水分は 1 %以下程度になる。

次に本発明で使用する抗菌性金属イオンの担持に適したゼナライトの種類について述べる。本発明に於てはシリカーアルミナのモル比 SiO2/AB2Oが少なくとも 1.5 である多孔質の天然または合成ゼオライトが好ましく、 これに 多少の不純成分が含有されていても抗菌性ゼオライト組成物を調製する上には差し支えない。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構 造を有するアルミノシリケートであって、一般 には Al2O3 を基準にして M2nO·Al2O3 ·ySiO2 ・zH2Oで表わされる。Mはイオン交換可能な金 属イオンを表わし、通常は1価~2価の金属で あり、nはこの原子価に対応する。一方xおよ びりはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、2 は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、 組成、細孔径、比表面積などの異なる多くの種 類が知られているが、本発明で使用する抗菌性 金属イオンの担体としては、前述の如く、 SiO2/Al2O3 が 1.5 以上であり、細孔が発達し ており、且つ比表面積の大きなものが好ましい。 抗菌性の金属としては本発明では銀(1)、銅 (Ⅰ及びⅡ)、亜鉛(Ⅱ)、水銀(Ⅱ)、場(Ⅱ 及び Ⅳ)、鉛(Ⅱ)、ピスマス(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)、 クロム (Ⅲ)、コパルト (Ⅱ)、ニッケル (Ⅱ)の群 より選ばれた1種または2種以上の金属が使用 されるが、これらの抗菌性金属のゼオライトへ の担持は上述の抗菌性金属イオンを含む溶液を

用いてゼオライトとのイオン交換を常温さたは高温で実施することにより、抗菌性金属の必まを登せたのが、抗菌性ので変換をである。 かって 100 ~ 110 で付近で乾燥され、 最終化により得られた活性で はない といった 100 ~ 100 ~ 110 で付近で乾燥され、 最終化により得られた活性で はない とばの方法により得るれた活性で はばい カイトに対して、 フッス が 関性 セオライトに対して、 フッス が 関 を 実施すればよい。

本発明でコーテイング用の素材として使用される抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属としては 前述した抗菌性金属群より選ばれた1種または 2種以上が使用される。さらに、抗菌性ゼオラ イト中の抗菌性金属の占める量は抗菌性セオラ イト中の抗菌性金属の占める量は抗菌性 金属の 種類やこれを担持するゼオライト母体の構造の 登異により、また使用目的により異なってくる。 例えば、金属ーゼオライト(無水基準)中に占 める金属の量は銀については 26 重量 % 以下が

既述した如く、本発明で抗菌性金属の担持に使用される  $SiO_2/A\ell_2O_3$  のモル比が 1.5 以上のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン (Analcime:  $SiO_2/A\ell_2O_3=3.6\sim5.6$ )、チャパサイト

(Chabazite:  $SiO_2/A\ell_2O_3 = 3.2 \sim 6.0 \pm 1 \text{ U } 6.4 \sim 7.6$ ) クリノブチロライト (Clinoptilolite:SiO2/Al2O3 = 8.5 ~ 10.5),  $x y + 1 + 1 + (Erionite: SiO_2/A\ell_2O_3)$ = 5.8~7.4)、フォジャサイト (Faujasite: SiO2/Al2O3 = 4.2~4.6)、モルデナイト (Mordenite  $SiO_2/Ai_2O_3 = 8.3 \sim 10.0$ , 74177741(Phillipsite:SiO2/Al2O3 = 2.6~4.4) などが使用 好適なものとして挙げられる。これらの典型的 な天然ゼオライトは本発明の抗菌性ゼオライト の調製に必要なセオライト素材として好適であ る。一方合成ゼオライトの典型的なものとして はA-型ゼオライト (SiO2/Al2O3 = 1.5~2.4)、 X - 型ゼオライト (SiO2/Al2O3 = 2~3)、Y - 型 ゼオライト (SiO2/A $\ell$ 2O3 = 3~6)、モルデナイト (SiO2/Al2O3 = 9~10)、ハイシリカゼオライト (SiO2/Al2O3 > 20)などが挙げられ、これらの合 成ゼオライトは本発明の防湿能を有する抗菌性 ゼオライト組成物調製の一葉材として好適であ る。上例中、特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオ

#### 特開昭 62-7748 (5)

ライト、ハインりカゼオライトかよび合成又は 天然のモルデナイトである。

次にコーティング剤として用いられるではコーティング剤として用いられるではコーティング法を詳細に説明する。前述した如く、本発明の防湿能を有利としてはフッ素系樹脂が本発明の防湿能に好適をある。これらのフッ素系樹脂はそのまま又は適当なが鉄中の溶液として使用される。

本発明に好適な疎水性のフッ素系コーテイング剤の具体例としては住友スリーエム株式会社より市販されているフッ素アクリル酸エステル樹脂系のJX-900(比重 1.32(25℃):粘度 9cps(25℃))を 1.32(25℃):粘度 9cps(25℃)と 1.32(25℃):粘度 9cps(25℃)とでは 1.32(25℃)な 1.32(25℃):粘度 9cps(25℃)とでは 1.32(25℃)と 1.32(25℃

の場合はフッ果系の啓媒、例えばフロリナート(商標)FC-77(房点 97 で,住友スリーエム株式会社の市販品)が好適な溶媒として例示する。上述のコーティング剤液は本発明の抗糖性セオライト組成物に対して扱面張力を強ましい技膜の形成を行なりので、それの疎水化、機水化、又は防湿化に有効である。

次に本発明の実施の想様を実施例により設明 するが、本発明はその要旨を越えぬ限り本実施

例に限定されるものではない。

実施例1~5

本実施例はフッ素系樹脂のコーテイング剤液として住友スリーエム株式会社より市販されている JX-900 ならびに Fluorad (商標) FC-721、またはこれらコーテイング剤の希釈液(第1 表色照)を使用し、浸渍法により本発明の防湿能を有する抗菌性ゼオライト組成物を製造する具体例を述べたものである。本例では FC-721 の希釈密媒としてフッ素系啓媒としては 1.1.1-トリクコルエタンが使用された。

抗菌性ゼオライトとしては下記の2種の微粉 末品が使用された。

NaAgCuZ : 平均粒子径 Dav = 4.6 μm ; Ag = 2.39

%; Cu = 8.41%(110℃ 乾燥基準); Z = A - 型合成ゼオライトの母体

NaAgCuY : Dav = 1.16  $\mu m$  ; Ag = 2.45 % ; Cu = 8.34

% (110°C 乾燥 落準); Y=Y 一型 合 成

ゼオライトの母体

上記の2種の抗菌性ゼオライトの微粉末はコ ーティング試験に先行して減圧下に 320 ℃で 1.5 時間収焼(減圧下)されて活性化された。 次に活性化された抗菌性ゼオライトの微粉末 30g に対して第1表に表示したコーテイング液 の 80ml を添加し、得られた混合物を約 30 分 間にわたりゆるやかに攪拌した。次に2相を分 離してから、ゼオライト相に対して御1妻記載 の条件で熱処理を実施して、防湿能を有する抗 選性ゼオライト組成物を最終的に得た。実施例 1 及び2ではコーテイング剤として FC-721 が 使用され、一方寒施例 4 では JX-900 が使用さ れた。実施例3ではコーテイング液として FC-721/FC-77 混合名狀版 (FC-721=40%) が、 また実施例 5 では JX-900/1.1.1- トリンロルエ タン混合希釈蔽 (JX-900=20 💋 ) が使用された。

実施例	コーテイング液の 種類	使用した抗 菌性ゼオラ イトの活性	コーテイング済み抗菌 性ゼオライトの熱処 理		
	12.00	化品の種類	温度	時間	
1	FC-721	NaAgCuY	120°C	10分間	
2	FC-721	NaAgCuY	80°C	10分間	
3	FC-721/FC-77	NaAgCuY	100℃	15分割	
4	JX-900	NaAgCuZ	100C	20分間	
5	JX-900/1.1.1- トリクロルエタン JX-900 = 20 <sup>V</sup> /0	NaAgCuZ	75°C	15分間	

実施例1~3で得られた防湿能を有する抗菌 性セオライト組成物の吸湿試験を温度 22°元 2℃ 相対湿度 RH=60±2% 恒温恒湿下で実施した。 一方実施例4及び5で得られた防湿能を有する 抗菌性ゼオライト組成物の吸湿試験は温度 23°± 2℃、 RH = 65±2% の恒温恒湿下で実施し た。試験結果の概要を第2姿に示した。表中の 比較例 1 かよび 2 はそれぞれ Na Ag CuY かよび

り、一方実施例 4 及び 5 の組 取物の 2 4 時間 騒 過時の吸水率は比較例2のそれの55.6%~67.5 %である。いずれの実施例で得られた抗菌性ゼ オライト組成物も防湿能又はさらに疎水性や撥 水性も充分に有することが確認された。

次に本発明により得られた防視能を有する抗 菌性ゼオライト組成物の抗菌能や致菌力を見る ために抗菌力の評価と真菌の死蔵室の測定が事 筋された。抗菌力の評価は下記の方法によった。 被験物質を100mg/mℓ の濃度に懸濁し、デイス クにしみこませた。培地は、細菌類については ミューラー・ヒントン (Mueller Hinton) 培地、真 裏についてはサブロー 寒天培 塩を使用した。 独 験園は、生理食塩水に 10°/me 浮遊させ、培地 に 0.1me コンラージ棒で分散させ、被験デイス クをその上にはりつけた。効果の制定に際して は、細菌類は37℃、18時間で阻止帯形成の 有無を観察した。また真闇は30℃、1週間後 利定した。次に資道の現象もつ期間は下記の如 運搬した。 アスペルドルス・ファイス

鎮 1 表 - 抗菌性セオライトの防湿化(実施例1~5) - NaAgCuZ の活性化品(減圧下で 320 でに 1.5 時 - 間活性化:防湿化処理なし)の 2.4 時程過時点 の吸水率を示したものである。

第 3 褒 吸湿放験(実施例1~5)

赛施例	抗菌性ゼオラ イトの種類	無処理を終了した防虚能を有する 抗期性ゼオライト組成物の吸水率
1	NaAgCuY	1.99%(5hr); 3.14%(10hr); 5.36%(24hr)
2	NeagCuY	1.15%(5hr); 2.01%(10hr); 3.17%(24hr)
8	NeAgCuY	3,10%(5hr);5,05%(12hr);6,63%(24hr)
4	NaAgCuZ	3,52%(5hr); 4.94%(8hr); 11.51%(24hr)
5	NaAgCuZ	5.20%(5hr); 6.46%(8hr); 13.98%(24hr)
比較例1	NeAgCuY の活性化品	22.82% (24hr)
比較例2	NaAgCuZ の活性it品	20.69 % (24hr)

比較例1の吸煙延験時の条件は前述の実施例 1~3と全く同様であり、一方比較例2のそれ は前述の実施例4及び5と全く同様である。実 施例1~3で得られた防湿能を有する抗菌性ゼ オライト組成物の 2.4 時間経過時の吸水率は比 設例1のそれの14%~29%に抑えられてお

(Aspergillus flavus)およびアスペルギルス・ニガ - (Aspergillus niger)の第子整備を「104/ml)の 1mlを被験物質懸濁液(50mg/ml)9ml の中へ生 人権駅し24時間、30℃で作用させた。その O. Lime をリプロー展天治地に分散させ、3リモ で 4.8 時間後、生存個体数を測定し、死滅者を 求めた。

本聞明の防湿能を有する抗菌性ゼオライト組 皮物の典型的なものについての試験時果を第3 喪かよび消4表に例示した。第3表は実施例1 (NaAgCuY) で得られた防湿能を有する本発明の 抗菌性ゼオライト組成物の抗薬性の評価に関す るものである。第3長より本例で導られた抗菌 料エスクリッチでコリ (Escherichia coli)、スター イロコノカス・アウレウス (Staphylococcus aureus) 及びシュードモナス・アエルザノサ

(Pseudomonas aeruginosa)の細密の行する抗菌効果 挂当好 8 あることが幻りする。 次に 野牛我は選 検用としてAspergillus flavus およびAspergillus niger で対する研鎖する自動側に NaAgCuY 、

## 特開昭62-7748(ア)

実施例 4(NaAgCuZ)、および実施例 5(NaAgCuZ)で得られた防湿能を有する本発明の抗菌性組成物を使用して測定した場合を示したものである。

第3表ならびに第4表に示した例定結果は本 発明の防湿性を有する抗菌性ゼオライト組成物 が、抗菌力の点に於て優れていることを示して いる。

第 3 表	抗菌性の評価
試料 被験南	実施例 1
Escherichia coli	+
Staphylococcus aureus	+
P seudomonas aeruginosa	+

第	4表 真菌の死む	<b>英</b> 塞
接換菌	Aspergillus flavus	Aspergillus niger
1	_	94%
4	67%	96%
5	98%	100%

代理人 正 等 先 好 代理人 正 等 先 史